

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

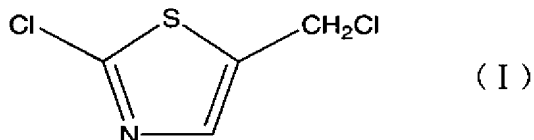
(10) 国際公開番号
WO 2005/090321 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 277/32 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大賀 俊一 (OGA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒6760082 兵庫県高砂市曾根町 2 9 0 0 番地 東洋化成工業株式会社内 Hyogo (JP). 小福田 徹 (KOFUKUDA, Toru) [JP/JP]; 〒9150011 福井県武生市上真柄町 3 2 - 2 6 東洋化成工業株式会社内 Fukui (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004181
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 31 号 ORIX 堂島ビル 3 階 Osaka (JP).
- (30) 優先権データ:
特願 2004-081810 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋化成工業株式会社 (TOYO KASEI KOGYO COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP). 住化武田農業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL TAKEDA AGRO COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1040033 東京都中央区新川一丁目 1 6 番 3 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PURIFICATION OF 2-CHLORO-5-CHLOROMETHYL -1,3-THIAZOLE

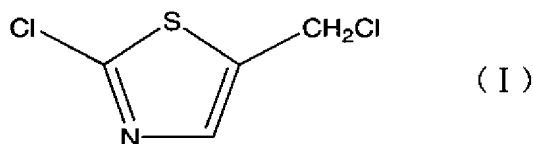
(54) 発明の名称: 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法



(57) 要約:

式(I):

【化1】



(57) Abstract: A process of purifying a crude product of 2-chloro-5-chloromethyl-1,3-thiazole represented by formula (I) by distillation, characterized by treating the crude product with a lower alcohol prior to the distillation. This process is a novel one suitable for industrial practice.

で表される2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法。本精製方法は工業的实施に適した2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの新規精製方法である。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,

ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの新規な精製方法に関する。

背景技術

[0002] 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾール(以下CCTと省略することがある)は、殺虫剤のような生物学的活性化合物の製造のための中間体として重要な化合物である(特許文献1参照)。また、CCTの製造方法の代表的なものとして、イソチオシアン酸2-クロロアリル(すなわち、2-クロロアリルイソチオシアネート)を塩素化剤と反応させる方法が知られている(特許文献2参照)。そして、該方法により生成した粗CCTを精製する方法としては、従来、以下のような方法が知られている。

[0003] 上記特許文献2には、混在する不純物を分解する前処理法を実施することなく単に減圧蒸留する方法が記載されている。この方法は、混在する不純物が、CCTと共沸するために、高純度でCCTを得るためには還流比を設ける必要があるという設備的、時間的な配慮が必要である。即ち、還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合は、共沸する不純物の含量を抑制することが難しいという問題がある。さらに還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合は、共沸する不純物の融点が比較的高いために蒸留設備の系内で凝縮し、設備配管中で不純物が固着することにより設備に対する腐食を助長するという問題を抱えている。一方で還流比を設けて不純物の混入を抑制しても、蒸留時間が長くなり、CCTの熱安定性が低いために、その蒸留回収率は低くなってしまうという問題がある。当然ながら1バッチ当たりの仕込み量が増える程、この傾向は強くなる。

[0004] 上記精製法の問題点を解決するために、特許文献3には、有機溶媒を用いて粗CCTを再結晶する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、結晶化のための溶媒を大量に使用する必要が生じるので、結果として原料費が高価になる。さらに結晶を分離するために濾過器などの設備や、濾液の処理設備が必要となるため、設

備費がかさむ。さらに得られた結晶の融点が30℃であることから、結晶化した後に結晶を分離する時の濾過温度を制御するための設備が必要となるため、設備費がさらにかさみ、処理操作が複雑になる。さらには得られた結晶が悪臭や眼・皮膚刺激性などの有害な特性を持つことから、濾布の張替え作業などが定期的に必要となる濾過器の使用は好ましくない。したがって、再結晶することによる精製方法は、工業的に必ずしも優れた精製方法とはいえない。

[0005] 上記のような状況下、より安価に、作業操作性が良く、高純度に、かつ高い回収率でCCTを精製する方法が求められている。

[0006] 特許文献1:特開平3-157308号公報

特許文献2:特開平4-234864号公報

特許文献3:特開平9-316062号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、工業的实施に適したCCTの新規精製方法を提供することにある。

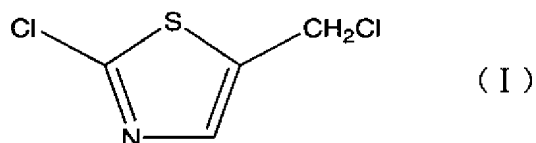
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製するに際して、蒸留前に、該粗生成物を低級アルコールで処理することにより、蒸留時に還流比を特に設定しなくても、また特別の蒸留設備を使用しなくても、高い純度のCCTを高い収率で精製できるという全く新規な知見を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

[1] 式(I):

[化1]

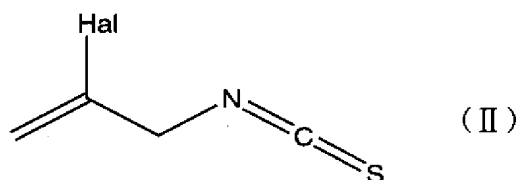


で表される2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法、

[2] 低級アルコールでの処理を、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌して行う前記[1]記載の精製方法、

[3] 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物が、一般式(II)：

[化2]



(式中、Halは塩素原子または臭素原子を示す。)で表される2-ハロゲノアリルイソチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる反応液、または該反応液から溶媒を留去して得られる残渣である前記[1]または[2]記載の精製方法、

[4] 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物が反応液から溶媒を留去して得られる残渣である前記[3]記載の精製方法、

[5] 低級アルコールがメタノールである前記[1]～[4]のいずれかに記載の精製方法、および

[6] Halが塩素原子である前記[3]～[5]のいずれかに記載の精製方法、である。

発明の効果

[0010] 本発明の精製方法によれば、簡便な設備で、作業操作性の良好な条件で、短時間に粗CCTを精製でき、かつ純度の高いCCTを収率よく取得することができる。

[0011] さらに、具体的に説明すれば、驚くべきことに本発明の精製方法は、CCTに混在する不純物を、蒸留時に共沸しない化合物へ変換することができるため、従来は不純物の分離を目的としていた還流比を設定することなく、蒸留することができる。さらに共沸する不純物が混在しなくなったことにより、蒸留後のCCTに含まれる不純物含量は格段に低減する。即ち純度の高いCCTを良好な蒸留回収率で取得することが

できる。

- [0012] それ故、本発明の精製方法は、共沸する混在物を分離するための還流比の設定を必要とすることなく実施できるので、精留塔や凝縮器等の還流配管に対する設備費用を低減することが可能である。また、還流比の設定を必要とすることなく実施することで、より短時間で高純度のCCTを得ることができる。混在する不純物を分解する前処理法を実施することなく、単に減圧蒸留する場合の精製方法において、還流比を設けずに全留出条件で蒸留した場合に、CCTと共沸していた不純物が蒸留設備の系内で凝縮し、設備配管中で不純物が固着する事により設備に対する腐食を助長するという問題は解消される。さらに、本発明の精製方法は、再結晶法で必要な大量の溶媒を使用しないで実施することができ、さらに、濾過器などの固液を分離するための設備を必要としないで実施することができるという利点を持つ。本発明の精製方法は、上記したように少量スケールでももちろん従来法に比べて有利な精製法であるが、仕込み量が大量になればなるほど格段に効果を発揮する。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明の精製方法が適用できる、CCTの粗生成物は特に制限されないが、好ましくは、上記式(II)で示される2-ハロゲノアリルイソチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる反応液、または該反応液から溶媒を留去して得られる残渣である。上記式(II)で示される化合物と塩素化剤との反応は、例えば特開平4-234864号公報、特開2002-255948号公報などに記載の方法に従って実施される。ここに用いられる塩素化剤とは、塩素および反応条件下に塩素を放出する化合物(例えば、塩化スルフリル、ホスゲンなど)をいう。また、溶媒としては、特に限定されないが、例えばトルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素、アセトニトリルなどが挙げられる。
- [0014] 粗生成物からの精製は、粗生成物を低級アルコールで処理した後蒸留することにより実施され、低級アルコールでの処理は粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌することにより好適に実施できる。
- [0015] 本発明で使用される低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロ

パノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の炭素数1〜6のアルコールが挙げられ、特にメタノールが好ましい。

[0016] 低級アルコールの添加量は、出発原料2-ハロゲノアリルイソチオシアネート1重量部に対して、通常0.001〜1重量部、好ましくは0.01〜0.1重量部、特に好ましくは0.01〜0.05重量部である。

[0017] 低級アルコールの添加時期は、出発原料2-ハロゲノアリルイソチオシアネートと塩素化剤を混合して反応を終了させ、CCTが生成した後であれば特に限定されず、減圧留去などの方法で反応溶媒を分離する前でも後でもよい。具体的にはCCTが生成した反応後に低級アルコールを添加してもよく、あるいはCCTが生成した反応後に反応混合物を減圧下に濃縮して反応溶媒を留去した後の濃縮残渣に低級アルコールを添加してもよい。工業的实施の観点からは反応溶媒を回収した後に低級アルコールを添加する方法が、反応溶媒を再利用できるという優れた特徴を持つ。低級アルコールを添加後、混合物を攪拌する。

[0018] 低級アルコールを添加する時の温度、及び添加した後の攪拌温度は、比較的広い範囲で変えることができる。一般に、これらの添加、攪拌温度は通常0℃〜100℃、好ましくは10℃〜80℃、より好ましくは20℃〜60℃である。低級アルコール添加後の攪拌時間は通常10分〜4時間、好ましくは30分〜2時間である。

[0019] また、低級アルコール処理は、減圧もしくは加圧下で実施できるが、通常大気圧下で実施される。

[0020] 低級アルコール処理後の蒸留は、低沸点成分を初留分として分画した後、還流を伴わない全留出条件で分留すればよく、これによりCCTを主留分として取得することができる。蒸留はCCT及び蒸留残渣が熱分解しない温度範囲で行う。具体的には、蒸留は、蒸留缶内温度が通常200℃以下、好ましくは124℃以下で実施される。また、蒸留は、缶内の圧力が通常10kPa以下、好ましくは3kPa以下で実施される。

実施例

[0021] 以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0022] (実施例1)

2-クロロアリルイソチオシアネート1022kgとトルエン1298kgを混合し、混合物を45℃に加温し、これに塩化スルフリル1095kgを3時間で滴下した。45℃で2時間、さらに80℃で1時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン1169kgを留去、回収した。濃縮残渣を39℃に冷却後、メタノール22kgを加えた。60℃で1時間攪拌後に、初留128kgを分留し、さらに減圧蒸留(主留時の還流比が0の全留出条件、缶内圧力0.7〜1.0kPa、トップ温度71〜95℃)を18時間行うことにより、純度98.3%のCCTを956kg得た(収率78%)。

[0023] (実施例2)

2-クロロアリルイソチオシアネート1000kgとトルエン1297kgを混合し、混合物を45℃に加温し、これに塩化スルフリル1071kgを3時間で滴下して加えた。45℃で2時間、さらに80℃で1時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン1169kgを留去、回収した。濃縮残渣を38℃に冷却後、メタノール22kgを加えた。60℃で1時間攪拌後に、初留120kgを分留し、さらに減圧蒸留(主留時の還流比が0の全留出条件、缶内圧力0.5〜1.6kPa、トップ温度72〜91℃)を18時間行うことにより、純度98.3%のCCTを970kg得た(収率81%)。

[0024] (比較例1)

2-クロロアリルイソチオシアネート1066kgとトルエン1297kgを混合し、混合物を45℃に加温し、これに塩化スルフリル1131kgを3時間で滴下して加えた。45℃で2時間、さらに80℃で1時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン1170kgを留去、回収した。濃縮残渣から初留101kgを分留し、さらに減圧蒸留(主留時の還流比が0の全留出条件、缶内圧力0.8〜1.3kPa、トップ温度71〜88℃)を23時間行うことにより、純度91.4%のCCTを964kg得た(収率70%)。

[0025] (比較例2)

2-クロロアリルイソチオシアネート1021kgとトルエン1296kgを混合し、混合物を45℃に加温し、これに塩化スルフリル1092kgを3時間で滴下して加えた。45℃で2時間、さらに80℃で1時間攪拌した後、減圧下に加熱してトルエン1114kgを留去、回収した。濃縮残渣から初留82kgを分留し、さらに減圧蒸留(主留時の還流比を(還

流量／留去量)=(前半25／120)→(後半70／70)の精製条件、缶内圧力1.1～1.5kPa、トップ温度80～90℃)を45時間行うことにより、純度98.0%のCCTを911kg得た(収率74%)。

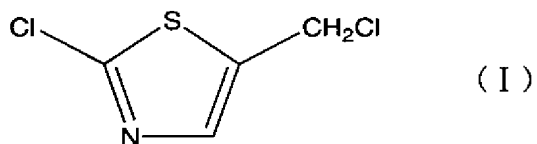
産業上の利用可能性

[0026] 本発明の精製方法によれば、簡便な設備で、作業操作性の良好な条件で、かつ短時間で、高純度の2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールを高収率で取得できるので、本発明の精製方法は工業的に極めて有用なものである。

請求の範囲

[1] 式(I) :

[化1]

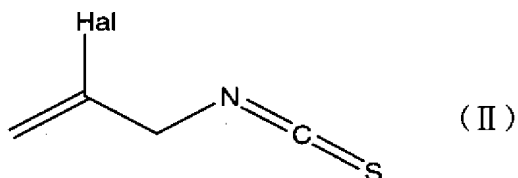


で表される2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物を蒸留により精製する方法であって、該蒸留に先立ち該粗生成物を低級アルコールで処理することを特徴とする精製方法。

[2] 低級アルコールでの処理を、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物に低級アルコールを添加し、攪拌して行う請求の範囲第1項記載の精製方法。

[3] 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物が、一般式(II) :

[化2]



(式中、Halは塩素原子または臭素原子を示す。)で表される2-ハロゲノアリルイソチオシアネートを溶媒の存在下に塩素化剤と反応させて得られる反応液、または該反応液から溶媒を留去して得られる残渣である請求の範囲第1項または第2項記載の精製方法。

[4] 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの粗生成物が反応液から溶媒を留去して得られる残渣である請求の範囲第3項記載の精製方法。

[5] 低級アルコールがメタノールである請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の精製方法。

[6] Halが塩素原子である請求の範囲第3項～第5項のいずれかに記載の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C07D277/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D277/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-234864 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 24 August, 1992 (24.08.92), Example 5 & US 5180833 A	1-6
A	JP 63-83079 A (Bayer AG.), 13 April, 1988 (13.04.88), & US 4748243 A	1-6
A	JP 2000-247963 A (Bayer AG.), 12 September, 2000 (12.09.00), & EP 1031566 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May, 2005 (30.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-251575 A (Bayer AG.), 11 November, 1991 (11.11.91), Example 8 & EP 432563 B1 & US 5068343 A	1-6
A	JP 2002-255948 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text & EP 1219613 A1	1-6
A	JP 9-316062 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Full text & EP 794180 A1	1-6

In connection with the purification processes of claims 1-6, the description discloses only a process which comprises reacting 2-halogenoallyl isothiocyanate with a chlorinating agent to obtain a reaction fluid, distilling the reaction fluid to remove the solvent, adding a lower alcohol to the residue, stirring the obtained mixture under heating, and then distilling the resulting mixture.

In a synthesis reaction, by-products contained in the reaction fluid depend on the used raw materials. Therefore, a person skilled in the art cannot understand that when the above process is conducted by use of other raw materials, it also brings about a high-purity product in a high yield. Further, when a solvent is added to a reaction fluid (or a residue thereof) and the obtained mixture is stirred under heating for a specified time like in the process disclosed in the description, the reaction must further proceed if unreacted raw materials remain. Therefore, the claims not accompanied with such requirements include matters undisclosed in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D 277/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D 277/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), CASREACT(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-234864 A (武田薬品工業株式会社) 1992.08.24, 実施例5 & US 5180833 A	1-6
A	JP 63-83079 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1988.04.13 & US 4748243 A	1-6
A	JP 2000-247963 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000.09.12 & EP 1031566 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2005

国際調査報告の発送日

14.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

洲野 留香

4 P

9048

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-251575 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1 991.11.11, 実施例8 & EP 432563 B1 & US 5068343 A	1-6
A	JP 2002-255948 A (武田薬品工業株式会社) 2002. 09.11, 全文 & EP 1219613 A1	1-6
A	JP 9-316062 A (株式会社クラレ) 1997.12.09, 全 文 & EP 794180 A1	1-6

本請求の範囲 1－6 の精製方法に関し、明細書中に開示されているのは、2－ハロゲノアリルイソチオシアネートを塩素化剤と反応させて得られる反応液から溶媒を留去後、低級アルコールを加え、さらに加熱攪拌してから蒸留を行う方法である。

合成反応においては、使用する原料により反応液中に存在する副成物が異なるので、原料が異なる場合にも同じ精製法で収率や純度の優れた生成物が得られると当業者は理解できないし、本明細書に記載の方法のように、反応液（或いはその残渣）に溶媒を添加して一定時間加熱攪拌処理すれば、未反応の原料等があれば反応がさらに進行すると解されるから、これらの条件を包含しない本請求の範囲の記載は、本件明細書に開示されていない事項を含んでいる。